

## Нитрометан и нитроэтан в ПФК – новые реагенты для амидирования ароматических соединений

Аксенов А.В., Аксенов Н.А.,\* Надин О.Н., Аксенова И.В.

Ставропольский государственный университет, ул. Пушкина, д. 1., Ставрополь. Факс: 865 235 7023; тел: 918 743 0255; E-mail: k-biochem-org@stavsru.ru

Разработаны новые методы синтеза амидов основанные на реакции нитрометана и нитроэтана с ароматическими соединениями в полифосфорной кислоте (ПФК).

### Введение

Алифатические нитросоединения являются важными реагентами, которые используются в синтезе многих органических соединений: аминов (восстановление), карбонильных соединений (реакция Нефа), реакция Михаэля, реакции с альдегидами, синтез фуранов и пирролов и т.д. Многие из них основаны на легкости образования из них под действием оснований анионов нитроновых кислот. Но если синтетический потенциал таких анионов изучен достаточно хорошо, имеется всего *n*hb работы<sup>1-3</sup>, в которых, используются протонированные нитроновые кислоты и полностью отсутствуют сведения о реакциях их фосфорилированных производных.

### Результаты и обсуждение

В данной работе мы предлагаем методы ацетаминирования, аминирования, карбоамилирования и карбоксилирования, основанные на использовании нитроалканов в полифосфорной кислоте.

В работе<sup>2</sup> сообщалось об ацилировании аренов натриевыми солями нитроалканов, нитроуксусного эфира и нитроацетофенона в присутствии TFSA с образованием соответствующих оксимов (схема 1).

Основываясь на этих результатах, мы предположили, что замена TFSA на ПФК приведет к образованию не дипротонированных аци-nitroalkanes, а дифосфорилированных, что позволит

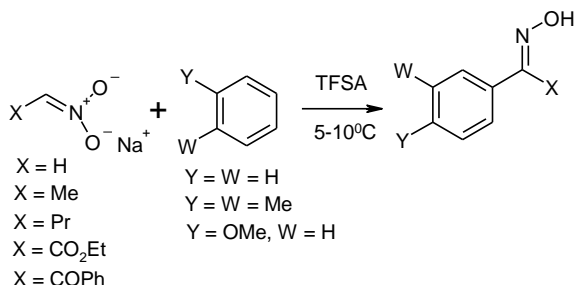
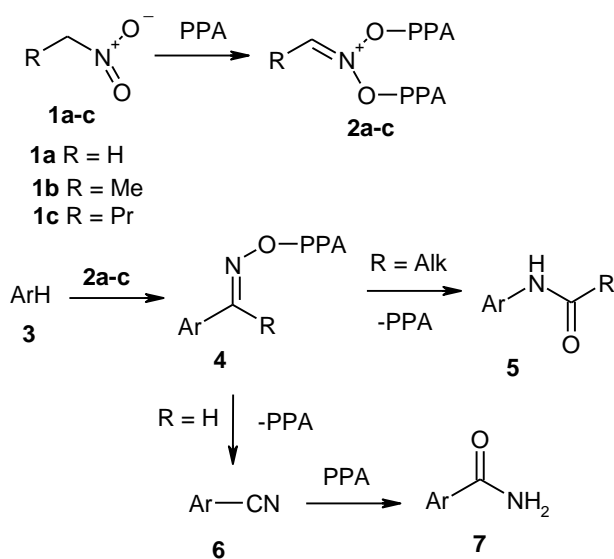


Схема 1. Ацилирование аренов нитроалканами.

не только осуществить ацилирование, но и перегруппировку Бекмана промежуточных оксимов **4** (схема 2).

Действительно реакция аренов с нитроэтаном в PPA при 105-110 °C приводит к образованию



$Ar = Ph, C_6H_5Me,$   
 $o\text{-}diMeC_6H_4, C_6H_5OMe,$   
 $o\text{-}diMeOC_6H_4, p\text{-}diMeOC_6H_4,$   
 $3\text{-индолил}.$

Схема 2. Механизм реакции аренов с нитроалканами в ПФК

ацетанилидов **5** с выходом 38-92%. В реакцию вступают как арены содержащие электронодонорные заместители такие как гидроксигруппы, алкоксигруппы, алкильные группы, так и сам бензол. В случае последнего реакцию осуществляли в запаянной ампуле. Аналогично реакция протекает с нитробутаном выход в случае анизола составил 86%. Наблюдаемая региоселективность, отсутствие орто-изомеров в случае толуола, анизола и бромбензола, вероятно, связана с тем, что реакция протекает в условиях термодинамического контроля<sup>4</sup>.

С нитрометаном реакцию проводили при 90-95 °C. В этом случае она протекает несколько иначе. Промежуточные альдоксимы **4** не вступают в перегруппировку Бекмана, а подвергаются дегидратации с образованием соответствующих нитрилов **6**, которые в PPA гидролизуются до соответствующих амидов **7** (схема 2). Выход амидов

7 составил 46-78% (таблица 2). Промежуточные нитрилы можно отогнать из РРА<sup>5</sup>.

В заключении хочется отметить, что описанные методы позволяют, используя простую методологию, ввести в ароматические соединения ацетамин-, amino-, карбомильную и карбоксильные группы.

### **Экспериментальная часть**

Методики синтеза веществ приведены в работах<sup>4,5</sup>.

*Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры*

*инновационной России" на 2009–2013 годы" (Государственный контракт № 16.740.11.0162).*

### **Библиографический список**

- 1 Ohwada T., Okabe K., Ohta T., Shudo K., *Tetrahedron*, **1990**, V. 46, P. 7539.
- 2 Ohwada T., Yamagata N., Shudo K., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, V. 113, P. 1364.
- 3 Takamoto M., Kurouchi H., Otani Yu., Ohwada T., *Synthesis* **2009**, P. 4129.
- 4 Aksenov A. V., Aksenov N.A., Nadein O. N., Aksenova I. V., *Syn. Lett.*, **2010**, P. 2628.
- 5 Aksenov A. V., Aksenov N.A., Nadein O. N., Aksenova I. V., *Syn. Comm.*, **2011**, in press.